

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PTO

10/021362



12/19/01

US

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月20日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-387933

出 願 人

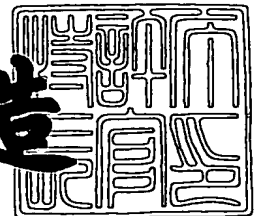
Applicant(s):

日本電気株式会社

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3077835

【書類名】 特許願

【整理番号】 34601608

【提出日】 平成12年12月20日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 4/02
H01M 10/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号
日本電気株式会社内

【氏名】 森岡 由紀子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号
日本電気株式会社内

【氏名】 佐藤 正春

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号
日本電気株式会社内

【氏名】 岩佐 繁之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号
日本電気株式会社内

【氏名】 坂内 裕

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号
日本電気株式会社内

【氏名】 中原 謙太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086759

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 喜平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001716

【プルーフの要否】 要

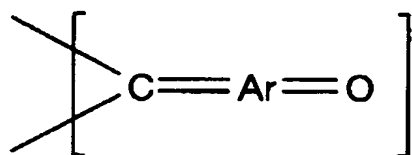
【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも正極、負極、および電解質を構成要素とする電池において、当該正極および負極またはいずれか一方の電極の活物質として、下記一般式（１）で表される構造単位を有する環状共役カルボニル化合物を含有することを特徴とする電池。

【化 1】

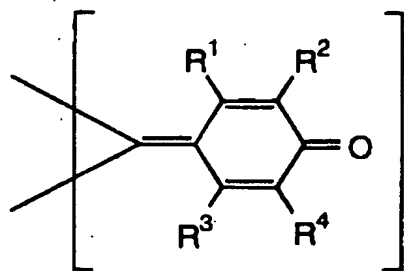


(1)

〔一般式（１）中、Arは置換または非置換の炭素数５～１４の芳香族化合物から水素原子を二個除いた有機基である。〕

【請求項 2】 前記環状共役カルボニル化合物が、下記一般式（２）および一般式（３）またはいずれか一方の一般式で表される構造単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【化 2】

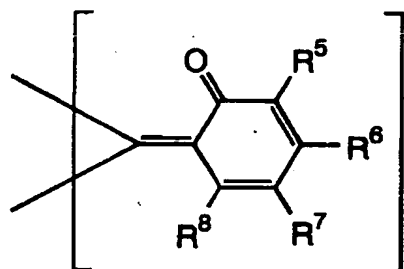


(2)

〔一般式（２）中、置換基 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、相互に独立であり、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシル基、置換または非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、およびアシル基であり、これらは、その

一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されてもよく、また、それぞれ隣接する置換基同士で環構造を形成してもよい。]

【化3】

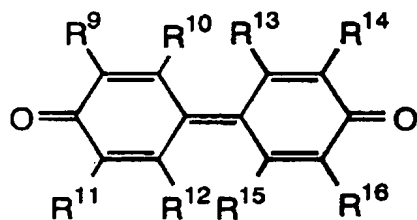


(3)

[一般式(3)中、置換基 $R^5 \sim R^8$ は、一般式(2)の置換基 $R^1 \sim R^4$ と同様の内容である。]

【請求項3】 前記環状共役カルボニル化合物が、下記一般式(4)で表される化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の電池。

【化4】

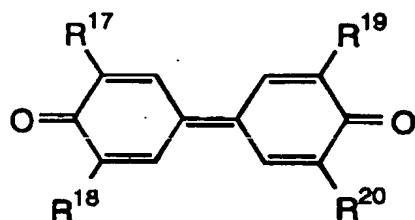


(4)

[一般式(4)中、置換基 $R^9 \sim R^{16}$ は、前記一般式(2)の置換基 $R^1 \sim R^4$ と同様の内容である。]

【請求項4】 前記環状共役カルボニル化合物が、下記一般式(5)で表される化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の電池。

【化 5】

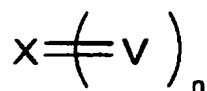


(5)

〔一般式（5）中、置換基 $R^{17} \sim R^{20}$ は、相互に独立であり、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である。〕

【請求項 5】 前記環状共役カルボニル化合物が、少なくとも下記一般式（6）～（8）のうちのいずれかの一般式で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電池。

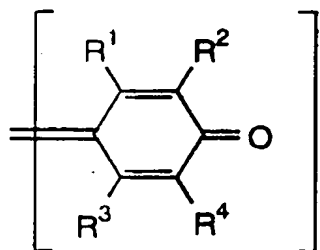
【化 6】



(6)

〔一般式（6）中、連結基 X は、炭素数 5 ～ 30 の置換または非置換の芳香族化合物から水素原子を n 個除いて得られる有機基であり、当該連結基 X は、相互に独立な n 個の下記一般式（9）で表される構造単位 V と結合するものであり、n は 2 ～ 6 の整数である。〕

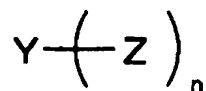
【化 7】



(9)

〔一般式（9）中、置換基 $R^1 \sim R^4$ は、前記一般式（2）と同様の内容である。〕

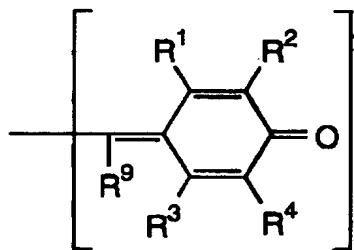
【化 8】



(7)

〔一般式 (7) 中、連結基 Y は、置換または非置換の炭素数 1 ～ 5 の鎖状炭化水素化合物もしくは炭素数 3 ～ 30 の環状炭化水素化合物から水素原子を n 個除いた、少なくとも一つの炭素原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されてもよい n 価の有機基、または二価の硫黄原子であり、当該連結基 Y は、相互に独立な n 個の下記一般式 (10) で表される構造単位 Z と結合するものであり、n は 2 ～ 6 の整数である。〕

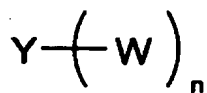
【化 9】



(10)

〔一般式 (10) 中、置換基 $R^1 \sim R^4$ は、一般式 (9) と同様の内容であり、置換基 R^9 は、前記一般式 (2) の置換基と同様の内容の一価の有機基である。〕

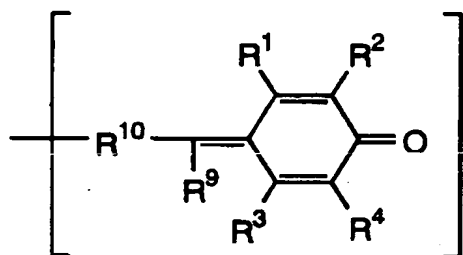
【化 10】



(8)

〔一般式 (8) 中、連結基 Y は、一般式 (7) と同様の内容であり、当該連結基 Y は、相互に独立な n 個の下記一般式 (11) で表される構造単位 W と結合するものであり、n は 2 ～ 6 の整数である。〕

【化 1 1】

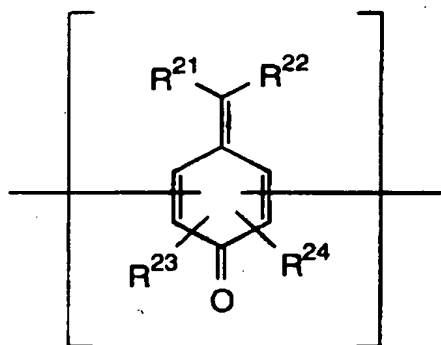


(11)

〔一般式 (11) 中、置換基 $R^1 \sim R^4$ および R^9 は、一般式 (10) と同様の内容であり、 R^{10} は、置換または非置換の脂肪族炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物、アミン化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物、アミド化合物もしくはこれらの官能基を組み合わせた化合物から水素原子を二個除いた二価の有機基であり、これらは、少なくとも一つの原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されてもよく、 n は 2 ～ 6 の整数である。〕

【請求項 6】 前記環状共役カルボニル化合物が、少なくとも下記一般式 (12) ～ (16) のうちのいずれかの一般式で表される構造単位を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電池。

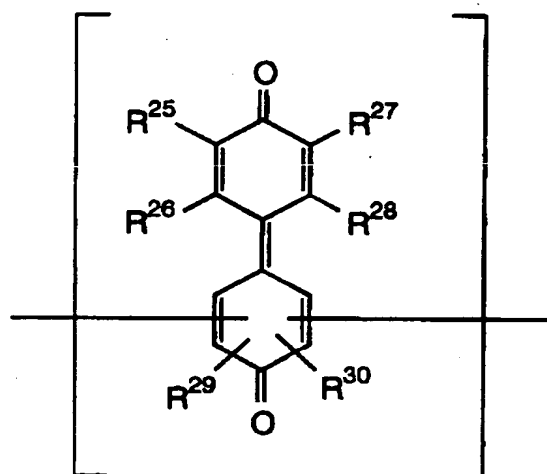
【化 1 2】



(12)

〔一般式 (12) 中、置換基 $R^{21} \sim R^{24}$ は、前記一般式 (2) の置換基 $R^1 \sim R^4$ と同様の内容である。〕

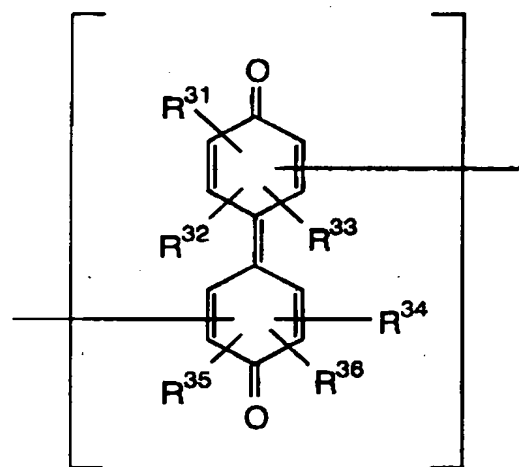
【化 13】



(13)

〔一般式 (13) 中、置換基 R²⁵~R³⁰は、前記一般式 (2) の置換基 R¹~R⁴と同様の内容である。〕

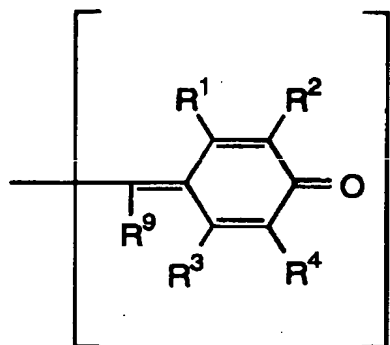
【化 14】



(14)

〔一般式 (14) 中、置換基 R³¹~R³⁶は、前記一般式 (2) の置換基 R¹~R⁴と同様の内容である。〕

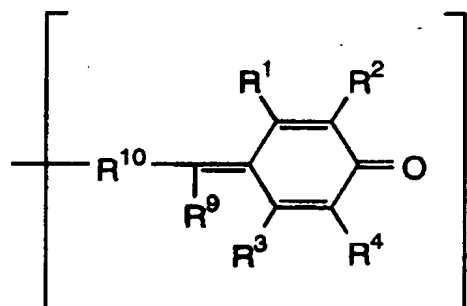
【化 15】



(15)

〔一般式（15）中、置換基 $R^1 \sim R^4$ および R^9 は、前記一般式（10）と同様の内容である。〕

【化 16】



(16)

〔一般式（16）中、置換基 $R^1 \sim R^4$ 、 R^9 および R^{10} は、前記一般式（11）と同様の内容である。〕

【請求項 7】 前記環状共役カルボニル化合物が、正極活物質であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 8】 前記電池がリチウム二次電池であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも正極、負極および電解質を構成要素とする電池に関する。より詳細には、正極および負極またはいずれか一方の電極の活物質として、特

定構造の環状共役カルボニル化合物を含有するとともに、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

電池は、正極および負極で起きる酸化還元反応を利用して化学エネルギーを電気エネルギーへと変換して取り出したり、または電気エネルギーを化学エネルギーへと変換して貯蔵するものであり、各種の装置において電源として利用されている。

【0003】

近年、携帯電子機器の急速な普及に伴い、軽量かつ大容量の電池に対する要求が高まっている。そして、この要求に応えるために、単位電荷当たりの質量が小さいアルカリ金属イオンを用いた電池が開発されている。これらの中でも、特にリチウムイオンを用いる電池が、安定性に優れた大容量電池として種々の携帯機器に利用されている。このようなりチウムイオン電池は、正極および負極の活物質として、リチウム含有重金属酸化物および炭素電極をそれぞれ用いており、これらの活物質に対するリチウムイオンの挿入反応および脱離反応を利用して充放電を行っている。

【0004】

しかしながら、このようなりチウムイオン電池は、特に正極の活物質として高質量の重金属化合物を利用しているため、単位質量あたりの電池容量が充分ではなく、大容量電池として機能することができないという問題があった。

【0005】

そこで、より軽量の電極材料を用いて大容量電池を開発しようとする試みが検討されてきた。例えば、米国特許明細書第4,833,048号、および特許第2715778号公報には、ジスルフィド結合を有する有機化合物を正極の活物質として用いることにより、当該ジスルフィド結合の生成および解離に基づく電気化学的な酸化還元反応を利用する電池が開示されている。

しかしながら、この電池は、硫黄や炭素等のような低質量の元素からなる有機化合物を電極材料として用いているので、高エネルギー密度の大容量電池を構成

するという点においては一定の効果が得られるものの、解離したジスルフィド結合の再結合効率が小さく、充放電の安定性が不充分であるという問題があった。

【0006】

また、有機化合物を活物質として利用する電池として、導電性高分子を電極材料に用いた電池が提案されている。この電池は、導電性高分子に対する電解質イオンのドーピング反応および脱ドーピング反応により充放電を行うものである。なお、ここで述べるドーピング反応とは、導電性高分子の電気化学的な酸化還元反応によって生じる荷電ソリトンやポーラロン等のエキシトンを対イオンによって安定化させる反応と定義され、一方、脱ドーピング反応とは、ドーピング反応の逆反応、すなわち、対イオンによって安定化されたエキシトンを電気化学的に酸化または還元する反応と定義される。

【0007】

米国特許第4,442,187号公報には、このような導電性高分子を正極または負極とする電池が開示されている。この電池は、導電性高分子が炭素や窒素等の低質量の元素から構成されているため、高エネルギー密度の大容量電池として開発が期待された。

しかしながら、導電性高分子には、一般的に、電気化学的な酸化還元反応により生じるエキシトンが、 π 電子共役系の広い範囲に亘って非局在化し、それらが相互作用するという性質があり、発生するエキシトンの濃度にも限界が生じるため、電池の容量が制限されるという問題があった。

したがって、このような導電性高分子を電極材料とする電池では、電池の軽量化という点では一定の効果が得られるものの、電池の大容量化という点においては、依然として不充分であった。

【0008】

以上述べたように、高質量の重金属酸化物に代えて低質量の化合物を電極の活物質に用いた電池が種々提案されているが、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池は未だ得られていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上述のとおり、正極の活物質として高質量の重金属酸化物を用いるリチウムイオン電池では、現状を上回る大容量電池の製造が原理的に困難であった。

そこで、本発明者らは、鋭意検討した結果、低質量の元素のみから構成されているにもかかわらず、今までに電極の活物質として利用されなかった特定構造の有機化合物を電極の活物質として利用できることを見出した。

したがって、本発明は、このような特定構造の有機化合物を、電極の活物質に含有させることにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた新規な電池を提供することを目的としている。

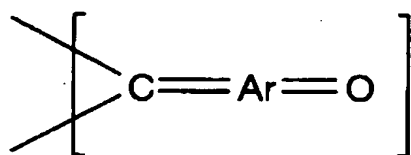
【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明によれば、少なくとも正極、負極、および電解質を構成要素とする電池において、当該正極および負極またはいずれか一方の電極の活物質として、下記一般式（１）で表される構造単位を有する環状共役カルボニル化合物を含有する電池が提供される。

【 0 0 1 1 】

【化 1 7】



(1)

【 0 0 1 2 】

【一般式（１）中、A r は置換または非置換の炭素数 5 ～ 1 4 の芳香族化合物から水素原子を二個除いた有機基である。】

【 0 0 1 3 】

このようなカルボニル化合物を含有することにより、充放電過程における酸化還元反応を効率的に行うことが可能となるので、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池を容易に得ることができる

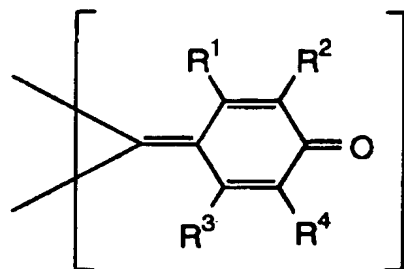
【 0 0 1 4 】

また、本発明の電池を構成するにあたり、環状共役カルボニル化合物が、下記

一般式(2)および一般式(3)またはいずれか一方の一般式で表される構造単位を有することが好ましい。

【0015】

【化18】



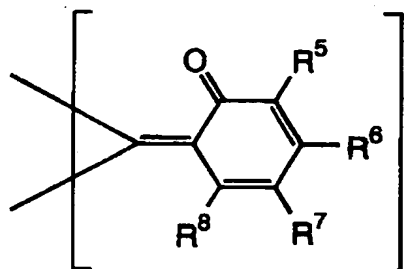
(2)

【0016】

〔一般式(2)中、置換基 $R^1 \sim R^4$ は、相互に独立であり、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシル基、置換または非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、およびアシル基であり、これらは、その一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されてもよく、また、それぞれ隣接する置換基同士で環構造を形成してもよい。〕

【0017】

【化19】



(3)

【0018】

〔一般式(3)中、置換基 $R^5 \sim R^8$ は、前記一般式(2)の置換基 $R^1 \sim R^4$ と同様の内容である。〕

【0019】

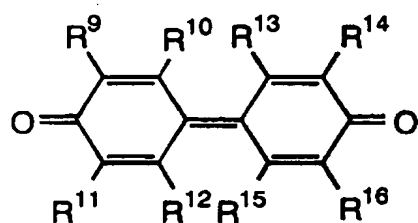
このような構造単位を有することにより、電極の活物質を、低質量の炭素、水素、および酸素等の元素のみから構成することができるため、単位質量当たりのエネルギー密度が大きな電池を容易に得ることができる。

【0020】

また、本発明の電池を構成するにあたり、環状共役カルボニル化合物が、下記一般式(4)および一般式(5)で表される化合物であることが好ましい。

【0021】

【化20】



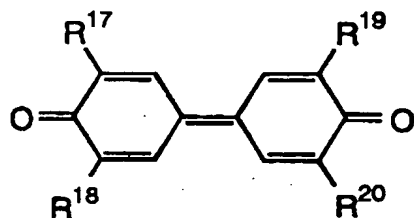
(4)

【0022】

[一般式(4)中、置換基 $R^9 \sim R^{16}$ は、前記一般式(2)の置換基 $R^1 \sim R^4$ と同様の内容である。]

【0023】

【化21】



(5)

【0024】

[一般式(5)中、置換基 $R^{17} \sim R^{20}$ は、相互に独立であり、炭素数1～6のアシル基である。]

【 0 0 2 5 】

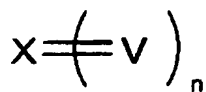
このような化合物を用いることにより、電極の活物質を、低質量の炭素、水素、および酸素等の元素のみで構成することができるため、単位質量当たりのエネルギー密度が大きな電池を容易に得ることができる。

【 0 0 2 6 】

また、本発明の電池を構成するにあたり、環状共役カルボニル化合物が、少なくとも下記一般式（6）～（8）のうちのいずれかの一般式で表される化合物であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

【化 2 2】



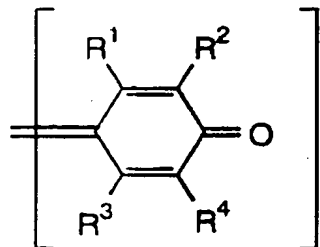
(6)

【 0 0 2 8 】

〔一般式（6）中、連結基Xは、炭素数5～30の置換または非置換の芳香族化合物から水素原子をn個除いて得られる有機基であり、当該連結基Xは、相互に独立なn個の下記一般式（9）で表される構造単位Vと結合するものであり、nは2～6の整数である。〕

【 0 0 2 9 】

【化 2 3】



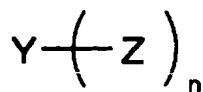
(9)

【 0 0 3 0 】

〔一般式（9）中、置換基 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、前記一般式（2）と同様の内容である。〕

【0031】

【化24】



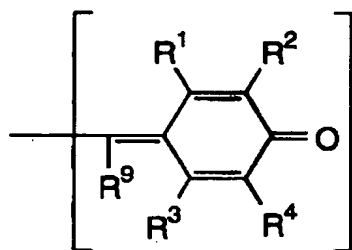
(7)

【0032】

〔一般式(7)中、連結基Yは、置換または非置換の炭素数1～5の鎖状炭化水素化合物もしくは炭素数3～30の環状炭化水素化合物から水素原子をn個除いた、少なくとも一つの炭素原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されてもよいn価の有機基、または二価の硫黄原子であり、当該連結基Yは、相互に独立なn個の下記一般式(10)で表される構造単位Zと結合するものであり、nは2～6の整数である。〕

【0033】

【化25】



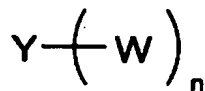
(10)

【0034】

〔一般式(10)中、置換基 $R^1 \sim R^4$ は、前記一般式(9)と同様の内容であり、置換基 R^9 は、前記一般式(2)の置換基と同様の内容の一価の有機基である。〕

【0035】

【化26】



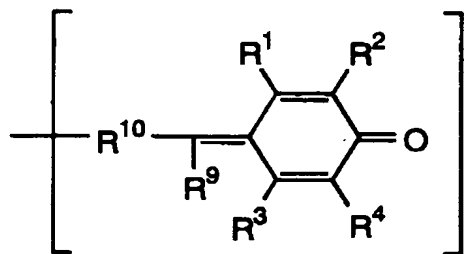
(8)

【0036】

〔一般式（8）中、連結基Yは、前記一般式（7）と同様の内容であり、当該連結基Yは、相互に独立なn個の下記一般式（11）で表される構造単位Wと結合するものであり、nは2～6の整数である。〕

【0037】

【化27】



(11)

【0038】

〔一般式（11）中、置換基 $R^1 \sim R^4$ および R^9 は、前記一般式（10）と同様の内容であり、 R^{10} は、置換または非置換の脂肪族炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物、アミン化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物、アミド化合物もしくはこれらの官能基を組み合わせた化合物から水素原子を二個除いた二価の有機基であり、これらは、少なくとも一つの原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されてもよく、nは2～6の整数である。〕

【0039】

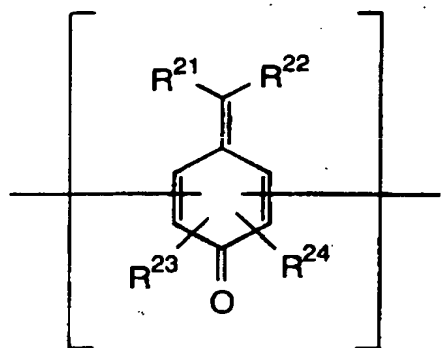
このような一般式で表されることにより、分子内にシクロヘキサジエノニリデン構造単位が複数個含有されることになるため、各電極において、より効率的に酸化還元反応を行うことができる。

【0040】

また、本発明の電池を構成するにあたり、環状共役カルボニル化合物が、少なくとも下記一般式（12）～（16）のうちのいずれかの一般式で表される構造単位を有する高分子化合物であることが好ましい。

【0041】

【化 28】



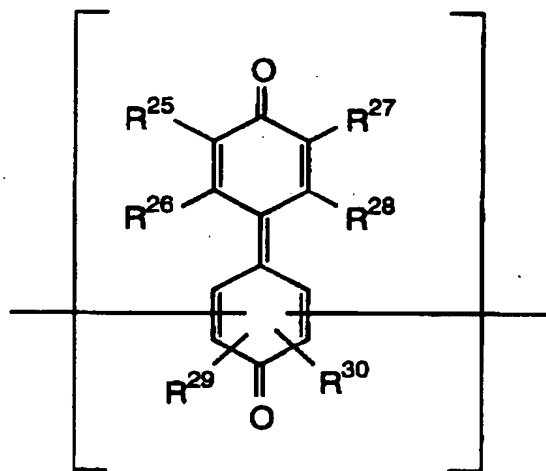
(12)

【0042】

[一般式(12)中、置換基 $R^{21} \sim R^{24}$ は、前記一般式(2)の置換基 $R^1 \sim R^4$ と同様の内容である。]

【0043】

【化 29】



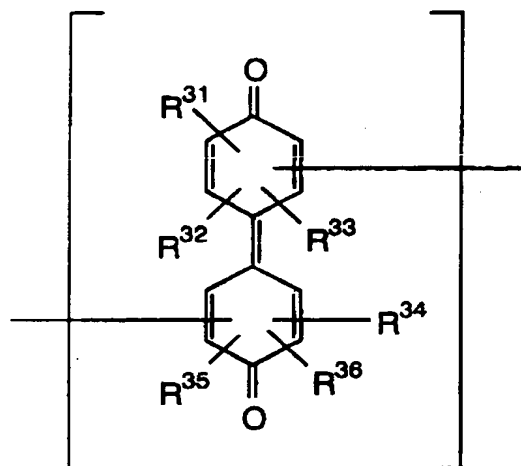
(13)

【0044】

[一般式(13)中、置換基 $R^{25} \sim R^{30}$ は、前記一般式(2)の置換基 $R^1 \sim R^4$ と同様の内容である。]

【0045】

【化 30】



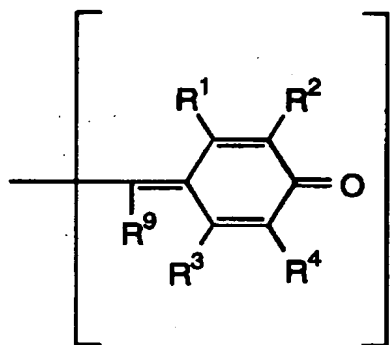
(14)

【0046】

〔一般式(14)中、置換基 $R^{31} \sim R^{36}$ は、前記一般式(2)の置換基 $R^1 \sim R^4$ と同様の内容である。〕

【0047】

【化 31】



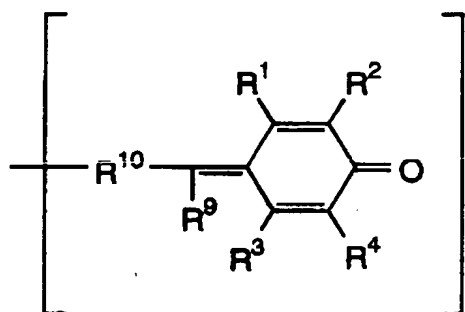
(15)

【0048】

〔一般式(15)中、置換基 $R^1 \sim R^4$ および R^9 は、前記一般式(10)と同様の内容である。〕

【0049】

【化 3 2】



(16)

【 0 0 5 0 】

〔一般式 (16) 中、置換基 $R^1 \sim R^4$ 、 R^9 および R^{10} は、前記一般式 (11) と同様の内容である。〕

【 0 0 5 1 】

このように構成することにより、高分子化合物中のシクロヘキサジエノニリデン構造において酸化還元反応が効率的に進行するため、サイクル特性が活物質の拡散に依存しない安定性に優れた電池を容易に得ることができる。

【 0 0 5 2 】

また、本発明の電池を構成するにあたり、環状共役カルボニル化合物が、正極活物質であることが好ましい。

このように構成することにより、エネルギー密度に優れた高容量の電池を容易に得ることができる。

【 0 0 5 3 】

また、本発明の電池を構成するにあたり、かかる電池がリチウム二次電池であることが好ましい。

このように構成することにより、安定性に優れた大容量の電池を得ることができる。

【 0 0 5 4 】

【発明の実施の形態】

本発明の電池の実施形態は、例えば、図 1 に示すように負極層 1 と正極層 2 とを、電解質を含んだセパレーター 5 を介して重ね合わせた構成を有している。本

発明では、負極層 1 または正極層 2 に用いられる活物質として、環状共役カルボニル化合物を含有する。

なお、このような活物質としての環状共役カルボニル化合物は、さらにセパレーター 5 の電解質に含まれていることも好ましい。

【 0 0 5 5 】

また、図 2 に積層型電池の断面図を示すが、その構造は負極集電体 3 および負極層 1 からなる負極、電解質を含むセパレーター 5、正極集電体 4 および正極層 2 からなる正極を順に重ね合わせたものであり、これは負極端子と正極端子とが外部に露出した状態で外装フィルムによって封止されている。

なお、上記図 1 および図 2 で表される本発明の電池は、電池容量の点から、リチウム二次電池とすることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

(1) 活物質

本発明における電極の活物質とは、充電反応および放電反応等の電極反応に直接寄与する物質のことであり、電池システムの中心的役割を果たすものである。

そして、このような活物質は、固体状態であっても、電解質に溶解または分散した状態であってもかまわない。

【 0 0 5 7 】

①材料 1 (環状共役カルボニル化合物)

本発明で用いられる環状共役カルボニル化合物は、上記一般式 (1) で表される構造単位を有することを特徴としている。

また、このような構造単位 (1) は、上記一般式 (2) および (3) またはいずれか一方の一般式で表される構造単位であることが好ましい。

また、このような構造単位を有する環状共役カルボニル化合物の種類については特に限定されるものではなく、上記一般式 (4) ~ (8) のような低分子化合物および上記一般式 (12) ~ (16) のような高分子化合物のいずれをも挙げることができる。これらの環状共役カルボニル化合物は、その一種単独または二種類以上を組み合わせて使用することもできる。

【 0 0 5 8 】

〔置換基〕

上記一般式(2)および(3)の構造単位上の置換基 $R^1 \sim R^8$ 、および上記一般式(10)の構造単位上の置換基 R^9 のうち、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0059】

置換または非置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブromo-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、および1, 2,

3-トリニトロプロピル基等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0060】

置換または非置換のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタンジエニル基、1-メチルビニル基、スチリル基、2,2-ジフェニルビニル基、1,2-ジフェニルビニル基、1-メチルアリル基、1,1-ジメチルアリル基、2-メチルアリル基、1-フェニルアリル基、2-フェニルアリル基、3-フェニルアリル基、3,3-ジフェニルアリル基、1,2-ジメチルアリル基、1-フェニル-1-ブテニル基、および3-フェニル-1-ブテニル基等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0061】

置換または非置換のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、および4-メチルシクロヘキシル基等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0062】

置換または非置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フルオレニル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4''-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、1-ピロリル基、2-ピロリル基、

3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1,

9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、
 1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル
 基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-
 イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリ
 ン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナ
 ンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-
 フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2,
 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、
 2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル
 基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10
 -イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン
 -3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロ
 リン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナン
 スロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェ
 ナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7
 -フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2
 , 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基
 、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イ
 ル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フ
 エナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェ
 ノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェ
 ノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェ
 ノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサ
 ゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリ
 ル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロー
 ル-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-
 イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、
 3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチ
 ルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フ

エニルプロピル) ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-*t*-ブチル-1-インドリル基、4-*t*-ブチル-1-インドリル基、2-*t*-ブチル-3-インドリル基、および4-*t*-ブチル-3-インドリル基等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0063】

置換または非置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*t*-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルイソプロピル基、2- α -ナフチルイソプロピル基、 β -ナフチルメチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルイソプロピル基、2- β -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、*p*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*o*-メチルベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*o*-クロロベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*o*-ブロモベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*o*-ヨードベンジル基、*p*-ヒドロキシベンジル基、*m*-ヒドロキシベンジル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、*p*-アミノベンジル基、*m*-アミノベンジル基、*o*-アミノベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、*m*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、および1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0064】

置換または非置換のアミノ基は、 $-NX^1X^2$ で表される基である。ここで置換基 X^1 および X^2 は、相互に独立であり、例えば、水素原子、上述の置換または非置換のアラルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、およびアラルキル基等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0065】

置換または非置換のアルコキシ基およびアルコシカルボニル基は、それぞれ $-OX^3$ および $-COOX^4$ で表される基である。ここで置換基 X^3 および X^4 としては、例えば、上述の置換または非置換のアルキル基、シクロアルキル基、およびアラルキル基等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

置換または非置換のアリールオキシ基およびアリールオシカルボニル基は、それぞれ $-OX^5$ および $-COOX^6$ で表される基である。ここで置換基 X^5 および X^6 としては、例えば、上述の置換または非置換のアリール基等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

置換または非置換のアシル基は、 $-C(=O)X^7$ で表される基である。ここで置換基 X^7 としては、例えば、水素原子、上述の置換または非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、およびアラルキル基等が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

また上記一般式 (6) の連結基 X における置換または非置換の芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘキサフェン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、チオフェン、チアンスレン、フラン、ピラン、ピロール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、カルバゾール、フェナンスリジン、アクリジン、フェナジン、フェナンスロリン、およびフェノキサジン等、ならびにこれらの誘導体が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

また上記一般式 (7) および (8) の連結基 Y における鎖状炭化水素化合物としては、例えば、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロペン、n-ブタン、イソブタン、1-ブテン、2-ブテン、1, 3-ブタジエン、1-ブチン、2-ブチン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、1-ペンテン、2-ペ

ンテン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1-ペンチン、および2-ペンチン等、ならびにこれらの誘導体が挙げられる。

【0070】

また上記一般式(4)および(5)の連結基Yにおける環状炭化水素化合物としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、スピロ[3, 3]ヘプタン、スピロ[3, 4]オクタン、スピロ[4, 4]ノナン、スピロ[4, 5]デカン、スピロ[5, 5]ウンデカン、スピロ[5, 6]ドデカン、スピロ[6, 6]トリデカン、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、およびペンタセン等、ならびにこれらの誘導体として、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘキサンジオン、シクロヘキサジエノン、およびシクロヘキサトリノン等が挙げられる。

【0071】

また上記一般式(11)において、置換基 R^{10} のうち、置換または非置換の脂肪族炭化水素化合物に由来する二価の有機基としては、例えば、上述の置換または非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基から水素原子をさらに一個除いた有機基が挙げられる。

【0072】

また、上記 R^{10} のうち、置換または非置換の芳香族炭化水素化合物に由来する二価の有機基としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、チオフェン、チアンスレン、フラン、ピラン、ピロール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、カルバゾール、フェナンスリジン、アクリジン、フェナジン、フェナンスロリン、およびフェノキサジン等、ならびにこれらの誘導体から水素原子を二個除いた有機基が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

また、上記 R^{10} のうち、置換または非置換のアミン化合物に由来する二価の有機基は、 $-NX^8-$ で表される基である。ここで、置換基 X^8 としては、例えば、水素原子、上述の置換または非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、およびアラルキル基等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

また、上記 R^{10} のうち、置換または非置換のエーテル化合物に由来する二価の有機基は、 $-X^9OX^{10}-$ で表される基である。ここで、置換基 X^9 および X^{10} は相互に独立であり、例えば、上述の置換または非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、およびアラルキル基等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

また、上記 R^{10} のうち、置換または非置換のエステル化合物に由来する二価の有機基は、 $-X^{11}C(=O)OX^{12}-$ または $-C(=O)OX^{12}-$ と表される基である。ここで置換基 X^{11} および X^{12} は、相互に独立であり、例えば、上述の置換または非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、およびアラルキル基等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、この場合、 X^{11} は単結合であってもよい。

【 0 0 7 6 】

また、上記 R^{10} のうち、置換または非置換のケトン化合物に由来する二価の有機基は、 $-X^{13}C(=O)X^{14}-$ で表される基である。ここで置換基 X^{13} および X^{14} は、相互に独立であり、上述の置換または非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、およびアラルキル基等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【 0 0 7 7 】

また、上記 R^{10} のうち、置換または非置換のアミド化合物に由来する二価の有機基は、 $-NX^{15}-C(=O)X^{16}-$ で表される基である。ここで置換基 X^{15} および X^{16} は、相互に独立であり、上述の置換または非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、およびアラルキル基等の一種単独または

二種以上の組み合わせが挙げられる。また、この場合、置換基 X^{15} は水素原子でもあってもよい。

【0078】

〔製造方法〕

環状共役カルボニル化合物の製造方法については特に限定されるものではないが、例えば、対応するフェノール化合物のクロロホルム溶液中に、ヘキサシアノ鉄(III)カリウムの水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ滴下することにより製造することが好ましい。この場合、反応終了後の生成物には、通常、副生成物が含まれるため、カラムクロマトグラフィー等によって分離精製することが好ましい。

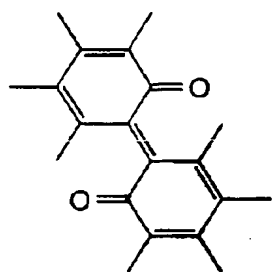
【0079】

〔具体例〕

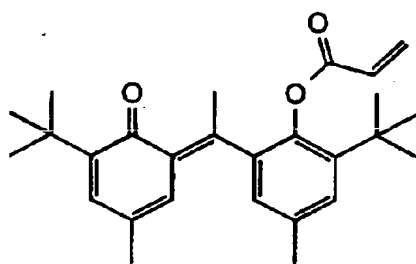
本発明に用いられる環状共役カルボニル化合物の具体例として、以下の式(17)～(38)で表される化合物が挙げられる。

【0080】

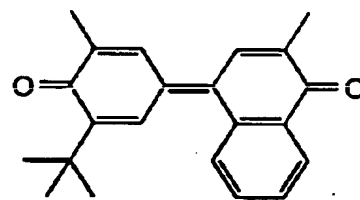
【化 3 3】



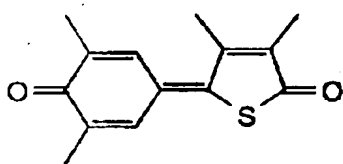
(17)



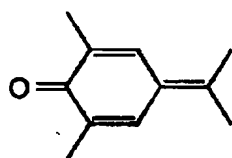
(18)



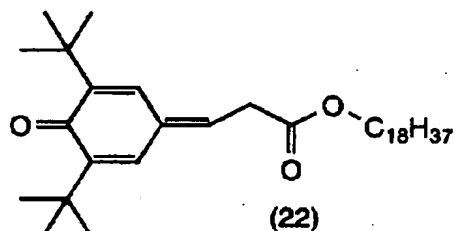
(19)



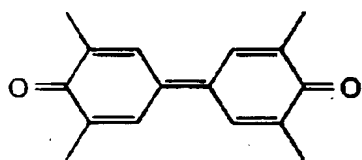
(20)



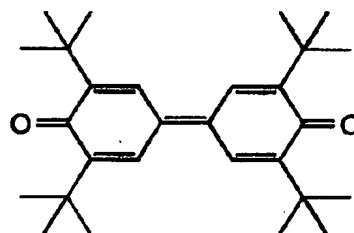
(21)



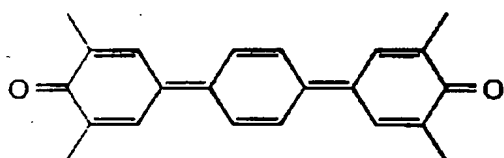
(22)



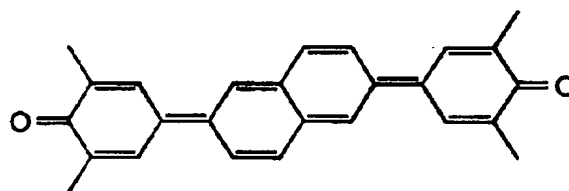
(23)



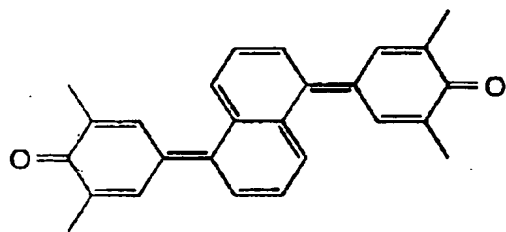
(24)



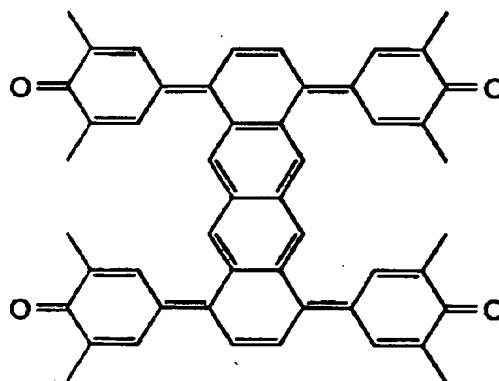
(25)



(26)



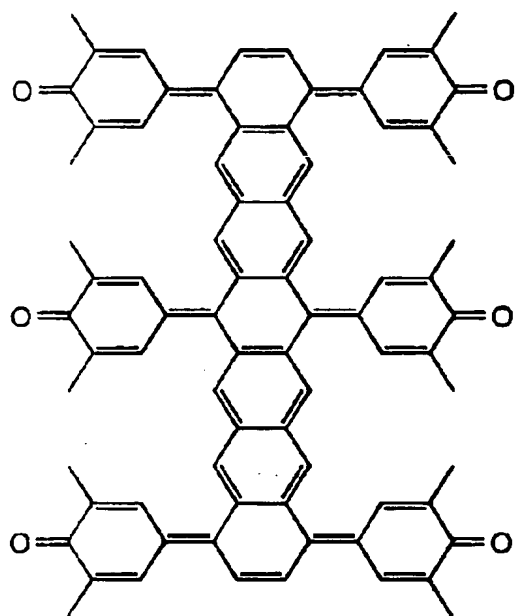
(27)



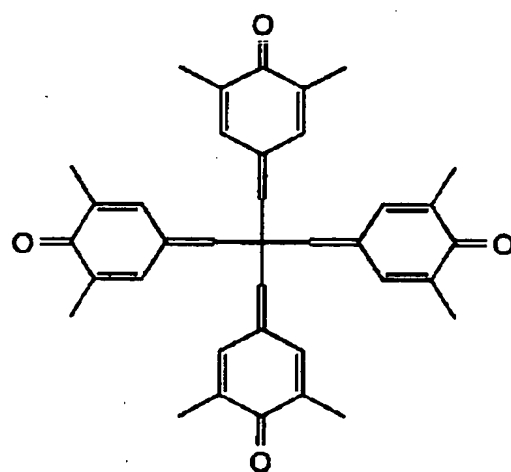
(28)

【0081】

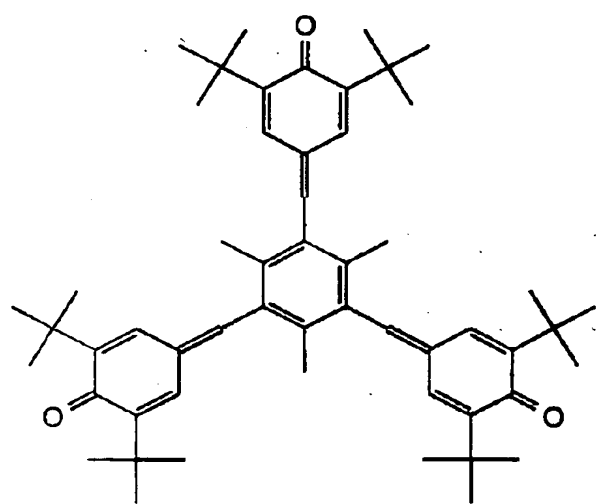
【化 3 4】



(29)

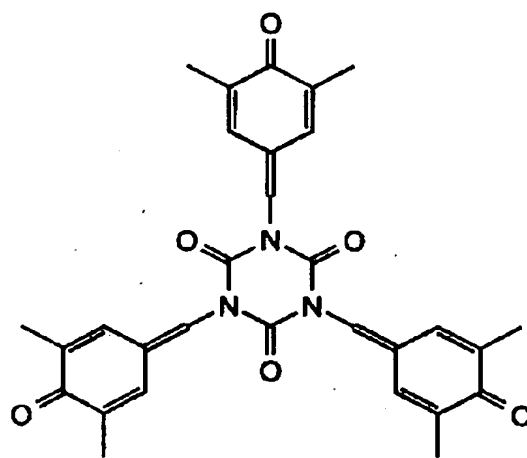


(30)



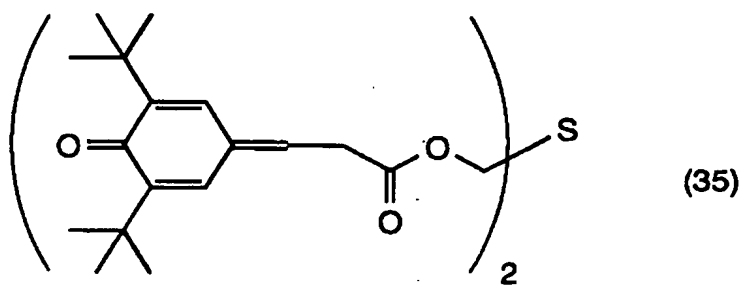
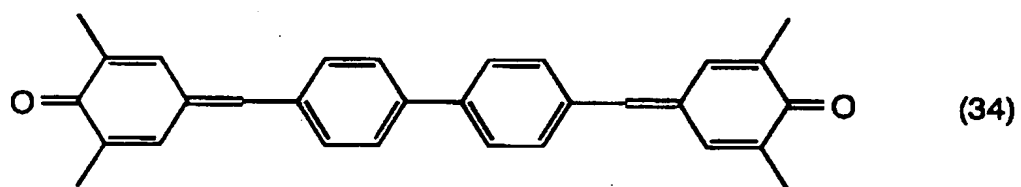
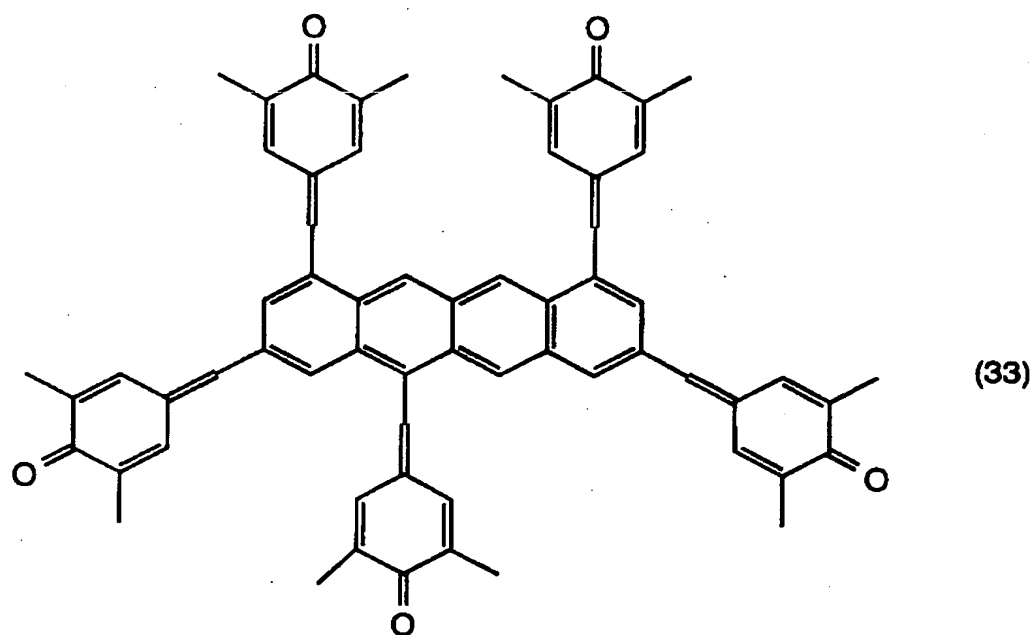
(31)

【0 0 8 2】



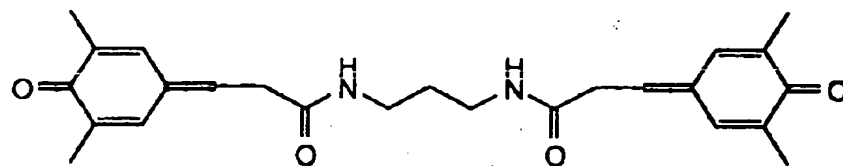
(32)

【化 3 5】

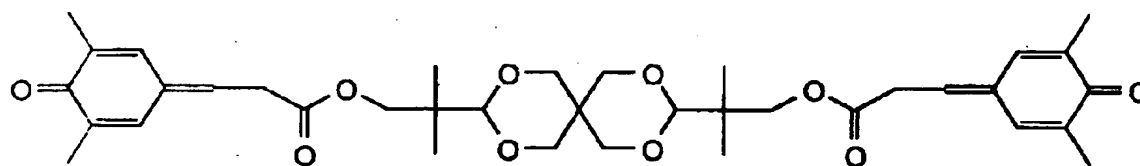


【 0 0 8 3 】

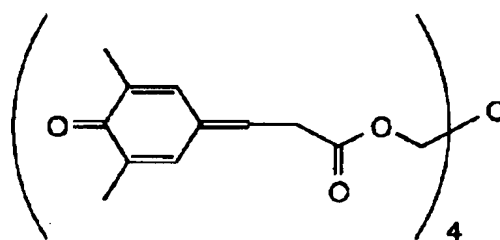
【化 3 6】



(36)



(37)



(38)

【 0 0 8 4 】

②材料 2

本発明では、上述のとおり、環状共役カルボニル化合物を正極および負極あるいはいずれか一方の電極の活物質として含有するが、このような化合物は金属酸化物系の活物質に比べて、質量が小さく、エネルギー密度に優れるという特徴があるので、特に正極の活物質として環状共役カルボニル化合物を用いることが好ましい。

【 0 0 8 5 】

なお、環状共役カルボニル化合物を、正極および陰極のどちらか一方の電極の

活物質として用いる場合には、以下に挙げる従来公知の材料を他の電極の活物質として用いることができる。すなわち、負極層の活物質として環状共役カルボニル化合物を用いる場合には、正極層の活物質として金属酸化物粒子、ジスルフィド化合物、および導電性高分子等が用いることができる。ここで、金属酸化物としては、例えば、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等のマンガン酸リチウムもしくはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、または $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 2$) 等が、ジスルフィド化合物としては、ジチオグリコール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、S-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール等が、また、導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等がそれぞれ挙げられる。

なお、本発明ではこれらの正極の活物質を一種単独または二種以上を組み合わせ使用することもできる。

さらに、このような従来公知の活物質と環状共役カルボニル化合物とを混合して複合活物質として用いてもよい。

【0086】

一方、正極の活物質として環状共役カルボニル化合物を用いる場合には、負極の活物質として、グラファイト、非晶質カーボン、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、および導電性高分子等の一種単独または二種以上の組み合わせが用いられる。

なお、負極の活物質の形状は特に限定されるものではなく、例えば、リチウム金属では薄膜状のもの以外に、バルク状のもの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のもの等を使用することができる。

さらに、このような従来公知の活物質と環状共役カルボニル化合物とを混合して複合活物質として用いてもよい。

【0087】

(2) 補助導電材およびイオン伝導補助材

本発明では、環状共役カルボニル化合物を含む電極層を形成する際に、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材やイオン伝導補助材を混合させてもよ

い。これらの材料としては、導電補助材として、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子、およびポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子が挙げられる。また、イオン伝導補助材としては、ゲル電解質、および固体電解質が挙げられる。

【0088】

(3) 結着剤

本発明では、各構成材料間の結びつきを強めるために、結着剤を用いてもよい。このような結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライドテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、およびポリイミド等の樹脂バインダーが挙げられる。

【0089】

(4) 触媒

本発明では、電極反応をより円滑に行うために酸化還元反応を促進させる触媒を用いてもよい。このような触媒としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、およびポリアセン等の導電性高分子、ピリジン誘導体、ピロリドン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、アクリジン誘導体等の塩基性化合物、ならびに金属イオン錯体等が挙げられる。

【0090】

(5) 集電体

本発明では、負極集電体3および正極集電体4として、ニッケル、アルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、およびステンレス等の金属箔や金属平板、メッシュ状電極、炭素電極等を用いることができる。また、このような集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電体とを化学結合させることも好ましい。一方、正極と負極との接触を防ぐために多孔質フィルムからなるセパレーターや不織布を用いることも好ましい。

【0091】

(6) 電解質

本発明において電解質5は、電極間の荷電担体輸送を担うものであり、一般的に室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有している。本発明における電解質は、例えば、電解質塩を溶媒に溶解した電解液として利用することができる。

【0092】

このような電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の従来公知の材料を用いることができる。

また、電解質塩の溶剤としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。なお、本発明では、これらの溶剤を一種単独または二種以上の混合溶剤として用いることもできる。

【0093】

さらに、本発明では、高分子電解質を用いることもできる。これらは、高分子化合物に電解液を含ませたゲル状の状態で使用してもよく、また、高分子化合物自体をそのままを用いてもよい。

このような高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系高分子化合物；アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリ

レート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系高分子化合物；ポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、ならびにこれらのアクリレートエステルおよびメタクリレートエステル等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【 0 0 9 4 】

(7) 形状

本発明の電池の形状および外観については特に限定されるものではなく、従来公知のものを採用することができる。すなわち、このような電池形状としては、例えば、電極積層体、または巻回体を金属ケース、樹脂ケース、もしくはアルミニウム箔などの金属箔と合成樹脂フィルムとからなるラミネートフィルム等によって封止したものが挙げられる。また、電池の外観としては、円筒型、角型、コイン型、およびシート型等が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

(8) 積層方法

また、本発明では、正極層および負極層の積層方法についても特に限定されるものではなく、任意の積層方法を採用することができる。

さらに、積層形態としては、多層積層体、集電体の両面に積層したものを組み合わせたものや巻回したものの等が利用できる。

【 0 0 9 6 】

(9) 製造方法

本発明では、電池の製造方法について特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。このような方法としては、例えば、活物質に溶剤を加えてスラリー状にした後、電極集電体に塗布し、セパレータを介して対極と積層したものの、あるいはこれを巻回したものを外装体で包み、電解液を注入して封止する方法が挙げられる。

なお、本発明では、電池の製造時において、環状共役カルボニル化合物自体をそのまま用いてもよく、また、電極反応によって環状共役カルボニル化合物に変

換される化合物（前駆体化合物）を用いてもよい。

【0097】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により制限されるものではない。

（実施例1）

（1）電池の作製

ガス精製装置を備えたドライボックス中で、アルゴンガス雰囲気下、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体60mgに1mol/lのLiPF₆電解質塩を含むエチレンカーボネート／プロピレンカーボネート混合溶液（混合比1：1）からなる電解液140mgを混合した後、テトラヒドロフラン1,130mgをさらに加えて室温でこれを溶解して、ゲル電解質のテトラヒドロフラン溶液を得た。

【0098】

ガラス製容器に、前記式（24）で表される環状共役カルボニル化合物30mgと導電補助材としてグラファイト粉末60mgとを加えて混合した後、イオン伝導補助材として上記ゲル電解質のテトラヒドロフラン溶液200mgを加えてさらに混合した。そして、これにテトラヒドロフラン1,000mgを加えて全体が均一になるまでさらに混合したところ、黒色のスラリーが得られた。

【0099】

続いて、得られたスラリー200mgを、リード線を備えたアルミニウム箔（面積：1.5cm×1.5cm、厚さ：100μm）の表面に滴下し、ワイヤーバーで全体が均一な厚さとなるように展開し、室温で60分放置したところ、溶剤のテトラヒドロフランが気化し、アルミニウム箔上に、環状共役カルボニル化合物（24）を含む電極層が形成された。

【0100】

次に、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体600mgに、1mol/lのLiPF₆を含むエチレンカーボネート／プロピレンカーボネート混合溶液（混合比1：1）からなる電解液1,400mgを混合した後、テト

ラヒドロフラン 11.3 g を加えて室温で攪拌した。フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が溶解した後、段差をつけたガラス板上に、この溶液を厚さが 1 mm となるように塗布し、1 時間放置してテトラヒドロフランを自然乾燥させると、ガラス板上に厚さ 150 μ m のゲル電解質膜が得られた。

【0101】

次に、環状共役カルボニル化合物 (24) を含む電極層を形成したアルミニウム箔に、2.0 cm \times 2.0 cm に切り出したゲル電解質膜を積層し、さらに、リード線を備えたリチウム張り合わせ銅箔 (リチウム膜厚 30 μ m、銅箔の膜厚 20 μ m) を重ね合わせた後、全体を厚さ 5 mm のポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えて電池を作製した。

【0102】

(2) 電池の評価

以上のように作製した電池に対して、環状共役カルボニル化合物 (24) を含む電極層を形成したアルミニウム箔を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.1 mA の定電流で放電を行った。その結果、2.5 V 付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。

【0103】

さらに、ここで得られた電池を、繰り返し充放電した場合における電圧の変化を測定した。得られた結果を図 3 に示す。

図 3 から明らかなように、10 サイクルにわたり繰り返し充放電を行った場合でも、2.5 V 付近に電圧平坦部が認められていることから、この電池は二次電池としても動作していることが確認された。

【0104】

(比較例 1)

(1) 電池の作製

実施例 1 において、環状共役カルボニル化合物 (24) を用いない以外は、実施例 1 と同様にして黒色のスラリーを得た後、アルミニウム箔上に電極層を形成した。

続いて、電極層を形成したアルミニウム箔に、実施例 1 で用いたゲル電解質膜

を積層し、さらに実施例1と同様の方法でリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、全体をポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えて電池を作製した。

【0105】

(2) 電池の評価

以上のように作製した電池に対して、実施例1と同様にして放電を行った。その結果、電圧は急速に低下し、電池として動作することが確認されなかった。

また、この電池に対して、0.1mAの定電流を流して充電を試みたところ、電圧は瞬間的に上昇して4.5Vを超えたが、これをさらに放電したところ、電圧曲線に平坦部は認められず、この電池は二次電池として動作しないことが確認された。

【0106】

(実施例2)

(1) 電池の作製

実施例1において、環状共役カルボニル化合物(24)の代わりに、前記式(22)で表される環状共役カルボニル化合物を用いる以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製した。

【0107】

(2) 電池の評価

得られた電池に対して、実施例1と同様にして放電を行った。その結果、1.8V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。

さらに、実施例1と同様の方法で充放電に伴う電圧の変化を測定したところ、10サイクルにわたり繰り返し充放電が可能であり、この電池が二次電池として動作していることが確認された。

【0108】

(実施例3～6)

(1) 電池の作製

実施例1において、環状共役カルボニル化合物(24)の代わりに、実施例3

では前記式（31）、実施例4では前記式（17）、実施例5では前記式（25）、および実施例6では前記式（35）でそれぞれ表される環状共役カルボニル化合物を用いる以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製した。

【0109】

（2）電池の評価

得られた電池に対して、実施例1と同様にして放電を行った。その結果、いずれの実施例においても電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。

さらに、実施例1と同様の方法で充放電に伴う電圧の変化を測定したところ、いずれの実施例においても、10サイクルにわたり繰り返し充放電が可能であり、これらの電池が二次電池としても動作することが確認された。

【0110】

【発明の効果】

本発明によれば、少なくとも正極、負極、および電解質を構成要素とする電池において、当該正極および負極またはいずれか一方の電極の活物質として、特定構造の環状共役カルボニル化合物を含有するため、エネルギー密度が高く、大容量かつ安定性に優れた電池を得ることができる。

また、低質量の元素のみから構成される上記環状共役カルボニル化合物を電極の活物質として用いるため、高質量の重金属化合物を用いた場合よりも、軽量かつ安全性に優れた電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の電池の一実施形態を示す正面断面図である。

【図2】

本発明の電池の一実施形態を示す中央縦断面図である。

【図3】

実施例1で測定した電池の充放電曲線図である。

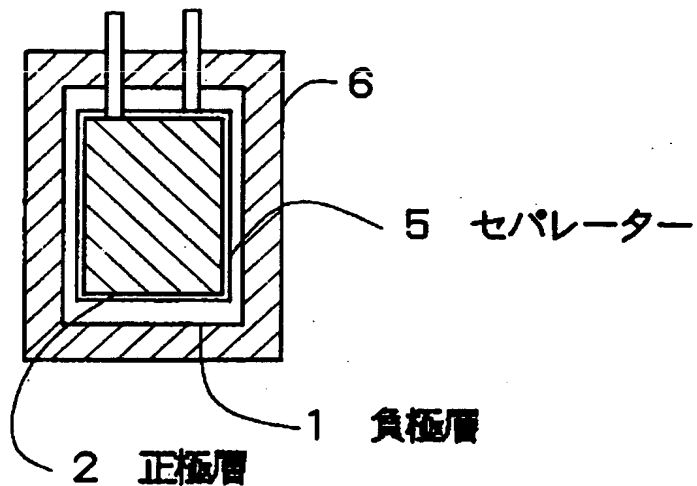
【符号の説明】

- 1 負極層

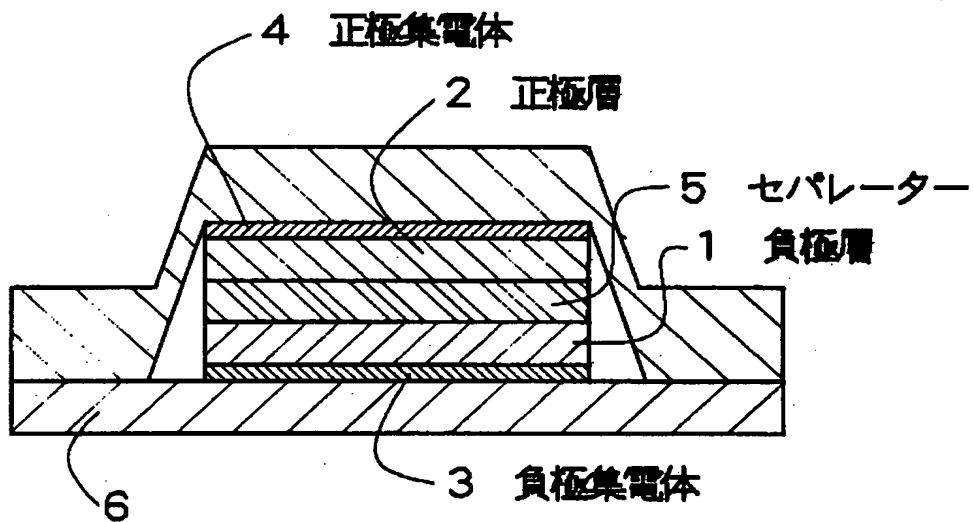
- 2 正極層
- 3 負極集電体
- 4 正極集電体
- 5 電解質を含むセパレーター
- 6 封止材

【書類名】 図面

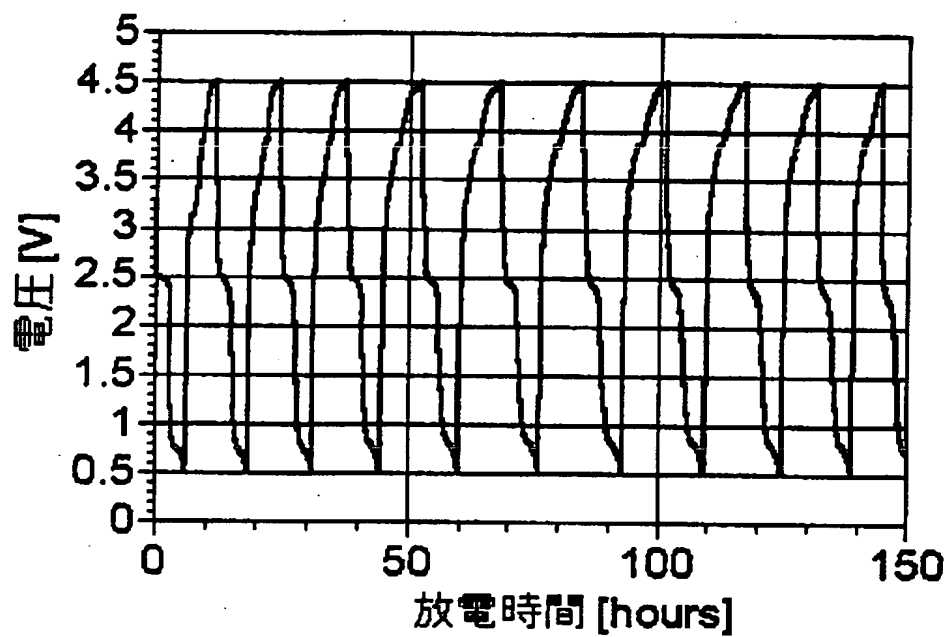
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

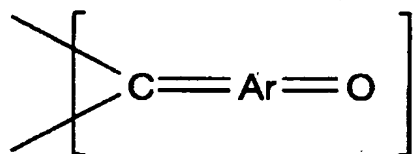
【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、大容量で軽量かつ安定性に優れた新規な電池を提供する。

【解決手段】

少なくとも正極、負極、および電解質を構成要素とする電池において、当該正極および負極またはいずれか一方の電極の活物質として、一般式（１）で表される環状共役カルボニル化合物を含有する電池。

【化１】



(1)

〔一般式（１）中、A r は置換または非置換の炭素数 5 ～ 1 4 の芳香族化合物から水素原子を二個除いた有機基である。〕

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社